

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

FUNMATSUTORYOYOJUSHISOSEIBUTSU

Patent number: JP51057725
Publication date: 1976-05-20
Inventor: SASAKURI KIICHIRO; MATSUO SHUNJI; UDA
BUNZO; HAYASHI YOSHIO; SATO MIKIO;
MATSUMOTO YOSHIO; NAKAMURA
KATSUYUKI
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: C08F212/08; C08K5/13; C08L25/08; C09D3/733;
C09D5/00; C09D5/40
- european:
Application number: JP19740132045 19741118
Priority number(s): JP19740132045 19741118

Abstract not available for JP51057725

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



(800)

特 許 願 (2)

昭和49年11月18日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1 発明 の 名 称
フッ素樹脂系粉末塗料組成物

2 発 明 者
静岡県富士市駿島3番地の1
旭化成工業株式会社内
中 村 克 之 (ほか8名)

3 特 許 出 願 人
郵便番号550
大阪府大阪市北区堂島浜通1丁目35番地の1
(005) 旭化成工業株式会社
代 表 者 宮 崎 輝

4 代 理 人
郵便番号105
東京都港区芝罘本町1番地虎ノ門産業ビル5階
(6625) 弁理士 清水 隆

明 細 書

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-57725

⑬公開日 昭51.(1976) 5.20

⑭特願昭 49-132045

⑮出願日 昭49.(1974) 11.18

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号
6692 48
7202 48 6779 45
7202 48 6746 48
7333 48

⑫日本分類

24(3)B826
24(3)C04
25(1)C312
25(1)A271.2
26(3)C311
24(3)D22

⑬Int.CI²

C09D 3/733
C09D 5/00
C08L 25/08
C08K 5/1311
C08F 212/08
C09D 5/40

取扱の操作性、塗装操作性及び実用塗膜物性を示

料の貯蔵安定性（塗料粒子が固まつたりゲル化を起したりしない）や、塗装焼付に有害揮発性物質の発生がおさえられる事、塗膜の平滑性及び塗膜の基本物性（特に強靱さ）等の要件がすべて満足されることは甚だ困難な事であり未だ本格的に使用されるには至っていない。

特にわが国では夏期に温度及び湿度が極めて高いため、粉体塗料の貯蔵時及び塗装ライン中に開放された後回収される場合に、粉体塗料がいわゆる一般にブロッキングあるいはケーキングと言われる微粉体の凝集状態が発生したり、あるいは硬化反応が空气中水分や気温によつて促がされて進行し、塗料の持つ流水性や硬化能力などの特性に阻害現象を生じたりすることがたびたびである。

本発明者らは、このような粉体塗料に課せられた未解決課題を解決するために、ポリマー組成、硬化剤組成から塗料化の方法にいたる広範囲の研究を行つてきた。その結果、特にポリマー中のスチレンモノマーの量を変えることにより、粉体塗料の貯蔵時及び室内に開放、放置されたときの安

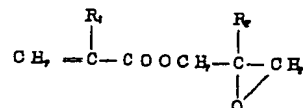
粘着固化しやすく、塗装操作性が低下する場合が生じる。

特開 昭51-57725(2)

定性が極めて効果的に改良されることを見出した。更に詳細な研究の結果、上記粉体の貯蔵安定性が確保されるばかりでなく、塗膜物性が満足され、しかも、塗膜の光沢、平滑性及び耐アルカリ性、耐沸水性などの防食性が極めて優れる本発明に到達した。

すなわち、本発明は

(A) ガラス転移温度 $30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、重量平均分子量 $2500 \sim 60000$ を有し、かつ式

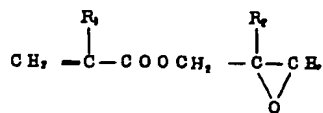


（式中、 R_1 、 R_2 は水素または $-\text{C}_6\text{H}_5$ ）の構造式を有する化合物を $3 \sim 35$ 重量％、アルケニルベンゼン類 55 重量％以上、及び前記化合物と共重合可能な前記以外のビニル単量体との共重合体 100 重量部に対し、

(B) 分子量 $110 \sim 500$ の多価フェノール $5 \sim 40$ 重量部とからなることを特徴とする粉末塗料用樹脂組成物を提供するものである。

タノン（メチルエチルケトン）等が重合に適当な

上記組成物中の共重合体(A)は反応性構成成分として一般式



(式中、 R_1 、 R_2 は水素または-C $_6$ H $_5$)で示される構造を有する単量体を有し、これを例示するならば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルアクリレート及び β -メチルグリシジルメタクリレート等である。

本単量体の使用量は前記(A)の共重合体を構成する全単量体の3～35重量%、特に好ましくは10～25重量%である。

上記単量体成分の量が3重量%未満の場合では本発明で用いる硬化剤との架橋が十分でなく、硬化した塗膜の耐溶剤性及び金属密着性が低下し、また35重量%を超えると、塗膜の脆さを失なう傾向にあり、また十分な伸展、靱性が得られない。

密度が減少しがちであり、また共重合体に柔軟性を付与しにくくなることなどから、望ましくは8

共重合体(A)における重要な成分であるアルケニルベンゼン類は、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどであつて、その1種または2種以上を同時に用いることができ、その使用料は極めて重要であつて、共重合体(A)を構成する全単量体の55重量%以上でなければならない。すなわち、これ以下においては、その共重合体を用いて得られる粉体塗料を湿度の高い気象状態で外気に開放して放置すると、粉体同士の凝集が起り、ブロッキング、ピリングあるいはケイキングなどの現象が発生する。その上、高温、高湿の梅雨期のような露湿気にさらされると、粉体塗料は塗膜表面の光沢低下、平滑性悪化、塗膜物性の低下などの劣化が生じるようになる。

これに対して、アルケニルベンゼン類を55重量%以上使用した本発明の共重合体組成を用いると、上記現象は認められず、本発明の目的を達することができる。一方、アルケニルベンゼン類の使用量が多い場合には、前記反応性単量体成分量及びこれらと共重合可能な単量体量が減り、架橋

ル酸 - 2 - ヒドロキシ - 3 - クロルプロピル、ア
クリル酸 - 4 - ヒドロキシ - 7 - プチル、メタク

2, 4-トリオキシベンゼン、フロログルシン、
ジオキシジフエニルメタン、ジオキシジフエニル
エタン、ジオキシジフエニルブタン、ビスフエノ
ールA、ジオキシジフエニルスルホン、1, 1'-
ビス(4-オキシフエニル)シクロヘキサン、4
, 4'-ジフエノール、ノボラック樹脂等を挙げる
ことができる。このうち特にビスフエノールA及
びジオキシジフエニルスルホンが成分(A)共重合体
との混合性、焼付時ににおいが発生しないなどの
点ですぐれている。

上記多価フェノールの使用量は成分(A)共重合体100重量部に対して5~40重量部、望ましくは8~20重量部である。5重量部以下では良好な塗膜物性が得られず、また耐食性も悪い。一方40重量部以上では塗面平滑性、光沢が悪化し、また物性面でも耐衝撃性、耐屈曲性が低下する。

以上からなる本発明組成物はクリヤー樹脂組成物の形で使用できるが、一般的には必要に応じて他の添加剤、例えば顔料、流れ調整剤、垂れ防止剤、硬化促進剤、帯電防止剤、消泡剤、紫外線吸

ルキッド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、
アミノ樹脂、ポリアミドなどである。

收剤、硬化防止剤、難燃剤、可塑剤などを適当な
 方法で混合して使用できる。また所望ならば、本
 発明本来の性質を妨げない限りにおいて他の硬化
 剤及び他の樹脂あるいは増量剤、補強剤としての
 無機物質、有機物質の使用が可能である。以上の
 添加剤は従来公知のものでよく、例えば硬化促進
 剤としては、少量のジアミノジフェニルメタン、
 ジアミノジフェニルスルホン、フェニルジメチル
 アミン、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノ)メチ
 ルフェノールなどのアミン類及びこれらのカル
 ボン酸塩、ジシアンジアミド、イミダゾール類及
 びイミダゾール類の金属塩、イミダゾール類の有
 機酸または無機酸塩、 BF_3 の第3級アミン錯塩、
 テトラアルキルアンモニウム塩類、ベンゼンスル
 ホン酸、パラトルエンスルホン酸及びそのモルホ
 リン塩などのアミン塩、アジピン酸ジヒドラジド
 セバシン酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒド
 ラジドなどのポリカルボン酸ポリヒドラジド、超配
 位ケイ素化合物アミン塩などが使用できる。添加
 できる他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、ア

サー、ボールミルなどで溶媒の存在しない状態で

れた防食性、光沢、平滑性を持ち、金属面の美粧用途装ばかりでなく、プラスチック成形品、ガラス製品などへの塗装にも有用である。

次に本発明の効果を実施例によつて具体的に説明するが、以下に示される実施例は本発明を制限するものではない。

実施例 1

(1) 本発明(4)成分共重合体の製造方法の具体例として下記組成、

スチレン	67重量部
アクリル酸2-エチルヘキシル	11重量部
メタクリル酸グリシジル	22重量部
アゾビスイソブチロニトリル	18重量部

からなる単量体及び重合開始剤の混合物を、110°Cに加熱したトルエン100重量部中に滴下し重合せしめ、約2時間で滴下終了後、さらに4時間加熱した後、減圧にして溶剤を除去し、最終的に収率94%で共重合体を得た。この共重合体の重量平均分子量は16000、*Differential Scanning Calorimeter* (DSC)によるガラス

転移温度は64°Cであつた。

(2) 粉体塗料の製造方法の具体例として、(1)で得られた共重合体100重量部、(2)成分硬化剤としてジオキシジフェニルスルホン23重量部、炭素添加剤としてルチル型酸化チタン20重量部、ジシアジアミド0.5重量部、モダフロー(モンサント社流水調剤)0.5重量部を予じめ粉末状態で混合したのち、プロペンダーミキサーW50EC型(ブラベンダ社)を用いて、次の混練条件にて混練を行なつた。

混練時内部温度 100~110°C

混合時間 7分

取り出し製品温度 105~120°C

上記混練物は冷却した後、粗粉砕し、次にボールミルによつて微粉砕し、標準ふるいの200メッシュによつて篩分して粉体塗料を得た。

(3) 上記粉体塗料をサメス社製静電粉体塗装機(スタジエツトJR50)により、次の条件でテストパネルに吹きつけ塗装したのち、直ちに180°Cで30分間焼付を行い硬化させた。

テストパネル 耐屈曲性用 0.3mm厚さアルミ板

その他の試験品 耐熱試験品

3 部分的にビリング状またはブロッキング

その他の試験品 耐熱試験品

アクリル酸-2-エチルヘキシル 11重量部
 メタクリル酸グリシジル 22重量部
 アソビスイソブチロニトリル 18重量部

得られた重合体の重量平均分子量15000、
 そのガラス転移温度65°C、この重合体を用いて
 実施例1の(ロ)、(ハ)、(ニ)と同様の実験を行ない、第
 1表の結果を得た。ここで実施例1の場合と比較
 して、高湿度雰囲気中に放置しない場合には全く差
 異はないのに対し、7日間放置後では粉体のプロ
 ツキングが生じるばかりでなく、塗料の本質的性
 質に若干変質が起り、これが塗面平滑性、物性、
 耐食性の低下にかかわっている。

第1表

名	実施例 1		比較例 1	
40°C 85%RH に放置日数	0	7	0	7
膜 厚 (μ)	4.5	5.0	5.0	4.5
塗面平滑性	良好	良好	良好	オレンジビ ール増加
光沢60°反射	96	94	92	85
光沢保持率(%)		98		93
鉛筆硬度	2H	2H	2H	HB
エリクセン(mm)	7.3	7.2	6.8	3.3
耐屈曲性	3mmφ	3mmφ	3mmφ	X
デュボンの耐強度 1/2"×500g (cm)	35	35	35	15
耐プロツキング性		5		2
耐アルカリ性	外観	変化なし	変化なし	変化なし
10%NaOH 10日後	光沢保 持率(%)	98	97	94
耐沸水性	外観	変化なし	変化なし	変化なし
沸水5hr 浸漬	格子目	100 /100	100 /100	100 /100
	エリク セン	5.7	4.8	4.6

実施例2

実施例1と同様の重合体を用いて、

第2表

比較例 2

実施例 2 と比較のために本実験を行つた。すなわち本発明の範囲外にある下記組成で重合体を得、実施例 2 と同様にして粉体塗料として同様な評価を行つた。

メタクリル酸メチル	62 重量部
アクリル酸ノルマルブチル	15 "
メタクリル酸グリシジル	20 "
アクリル酸エチル	3 "
アゾビスイソブチロニトリル	2 "
ガラス転移温度	62° C
重量平均分子量	13000

その結果を第 2 表に示した

実施例 2 と比較例 2 を比較すると、実施例 1 と比較例 1 の場合と同様に、共重合体中のアルケニルベンゼン（スチレン）をメタクリル酸メチルにおきかえると、共重合体のガラス転移温度、分子量などにはほとんど差異がなく、また得られる粉体塗料も直ちに用いれば、すぐれた特性を有するにもかかわらず、一旦、高湿度雰囲気さらすと粉

体のブロンキングが生じ、塗料性能が低下することが明らかである。また、アルケニルベンゼンを用いた実施例 2（及び 1）の方が比較例 2（及び 1）よりも光沢がすぐれ、また耐アルカリ性、耐沸水性も優れている。

実施例 3

(i) 実施例 1 の(i)と同様の合成方法で下記組成よりなる共重合体を得た。

ビニルトルエン	20 重量部
スチレン	37 "
アクリル酸ノルマルブチル	10 "
アクリル酸ターシャリブチル	10 "
メタクリル酸グリシジル	23 "
アゾビスイソブチロニトリル	22 "
ガラス転移温度	67° C
重量平均分子量	11000

(ii) 次の方法でポリエステルを合成し添加剤として用いた。

イソフタル酸 14.6 g、アジピン酸 14.6 g、1,4-ブタンジオール 18.0 g を 5.00 cc セパラ

ブルフラスコに入れ、窒素気流下、180° C ~ 1

1 の(i) 及び(ii)の方法で塗料の評価を行つた。その

第 3 表

品	実施例 3		比較例 3	
40°C 85%RH に放置日数	0	7	0	7
膜 厚 (μ)	50	50	50	50
表面平滑性	良好	良好	良好	オレンジビール 目立つ
光沢60°反射	98	98	94	82
光沢保持率(%)		100		87
鉛 筆 硬 度	H	H	H	HB
エリクセン (mm)	8.7	8.6	8.2	5.6
耐 屈 曲 性	3mmφ	3mmφ	3mmφ	10mmφ
デュポン強度 1/2"×500φ (cm)	45	45	45	25
耐ブロッキング性		5		3
耐アルカリ性 10%NaOH 10日浸漬後	外 観 光沢保 持率(%)	ほとんど 変化なし	ほとんど 変化なし	ほとんど 変化なし
		92	92	90
耐沸水性 沸水5hr 浸漬後	外 観 格子目 エリク セン	変化なし 100 /100	変化なし 100 /100	小さな フクレ 50 /100
		4.5	4.8	3.8
				1.5

ルスルホン23重量部、2,4,6-トリ(ジメ
チルアミノ)メチル)フェノール0.2重量部、

特開 昭51-57725(II)

実施例 4

(1) 次の単量体組成を用いて懸濁重合法により
共重合体を得た。

スチレン	43重量部
α-メチルスチレン	17 "
メタクリル酸ラウリル	5 "
アクリル酸ノルマルブチル	13 "
メタクリル酸グリシジル	22 "
ラウロイルパーオキシド	2 "

及びターシャリドデシルメルカプタン2重量部、
ポリビニルアルコール(ゴーセノールOH23)
1重量部を水300重量部に加え、攪拌して懸濁
状態を形成させ、80°Cから100°Cへ温度を上
げながら4時間で重合を行つた。反応終了後生成
したポリマービーズを遠心分離し、水で4回洗浄
したのち水をよく切つて減圧下で乾燥した。得ら
れた共重合体のガラス転移温度は67°C、重量平
均分子量は15000であつた。

(2) 次にこの共重合体100重量部をアセトン
300重量部に溶解し、これにジオキシジフェニ

実施例 4 と比較のため、本発明の範囲外の次の

5。

第4表

品	実施例4		比較例4		比較例5	
40°C、85%RH IC放置日数	0	7	0	7	0	7
膜 厚 (μ)	50	50	50	50	50	50
液面平滑性	良好	良好	良好		良好	
光沢60°反射	92	92	89	80	89	77
光沢保持率(%)		100		90		87
鉛筆使用	2H	2H	2H	2H	2H	B
エリクセン(mm)	7.1	7.2	6.9	5.0	6.8	3.4
耐屈曲性	3mmφ	3mmφ	3mmφ	10mmφ	3mmφ	×
テーパー衝撃強度 1/2×500g (cm)	35	35	35	25	35	15
耐ブロッキング性	5		4		2	
耐アルカリ性	外観	変化なし	変化なし	変化なし	ほとんど変化なし	若干つやみ付
10%NaOH 10日浸漬後	光沢保持率	98	98	96	88	93
耐沸水性	外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	一部小さなフクレ
沸水5hr	格子目	100	100	100	90	100
浸漬後	エリクセン	5.9	5.0	4.5	3.2	4.4
						1.2

代理店 井理士清水 謹

添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
 (2) 願 書 函 本 1 通
 (3) 委 任 状 1 通

前記以外の発明者

静岡県富士市駿島2番地の1

旭化成工業株式会社内
佐 泉 旗 一 郎

静岡県富士市駿島2番地の1

旭化成工業株式会社内
松 本 嘉 生

静岡県富士市駿島2番地の1

旭化成工業株式会社内
佐 藤 幹 夫

静岡県富士市駿島2番地の1

旭化成工業株式会社内
松 尾 俊 次

静岡県富士市駿島2番地の1

旭化成工業株式会社内
林 善 夫

静岡県富士市駿島2番地の1